

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-114526

(43)Date of publication of application : 18.04.2003

(51)Int.Cl.

G03F 7/022
G03F 7/004
G03F 7/033
G03F 7/40
H01L 21/027

(21)Application number : 2001-308683

(71)Applicant : FUJIFILM ARCH CO LTD

(22)Date of filing : 04.10.2001

(72)Inventor : TAKAGI YOSHIHIRO

(54) POSITIVE PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photosensitive resin composition developable with an alkaline aqueous solution, having a high film leaving property, high resolution and high sensitivity and capable of easily forming a patterned thin film having excellent various characteristics such as heat resistance, solvent resistance, transparency and heat fading resistance, to further provide a photosensitive resin composition capable of easily forming a patterned thin film having excellent low dielectric property as well as the above various characteristics and to provide a pattern forming method using the composition.

SOLUTION: The positive photosensitive resin composition comprises a copolymer obtained by copolymerizing at least styrenes and maleic acid amide and a cyclohexane derivative containing a 1,2-naphthoquinonediazido group. In the pattern forming method, when coating, first exposure, development, second exposure and heat treatment of the positive photosensitive resin composition are carried out in this order, the quantity of light for the second exposure is 0.5-15 times that for the first exposure.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号 /
特開2003-114526
(P2003-114526A)

(43)公開日 平成15年4月18日(2003.4.18)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
G 0 3 F 7/022	6 0 1	G 0 3 F 7/022	6 0 1 2 H 0 2 5
7/004	5 0 1	7/004	5 0 1 2 H 0 9 6
7/033		7/033	
7/40	5 0 1	7/40	5 0 1
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R
審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 15 頁)			

(21)出願番号 特願2001-308683(P2001-308683)

(22)出願日 平成13年10月4日(2001.10.4)

(71)出願人 591221097

富士フイルムアーチ株式会社
東京都渋谷区神宮前6丁目19番20号

(72)発明者 高木 良博

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フ
イルムアーチ株式会社内

(74)代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポジ型感光性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】アルカリ性水溶液で現像でき、高残膜性、高解像度、高感度であり、しかも、耐熱性、耐溶剤性、透明性、耐熱変色性等の諸特性の優れたパターン状薄膜を容易に形成することができる感光性樹脂組成物、更には、上記諸特性と同時に低誘電特性の優れたパターン状薄膜を容易に形成することができる感光性樹脂組成物及びそれを用いたパターン形成方法を提供すること。

【解決手段】少なくともスチレン類とマレイン酸アミドとを共重合してなる共重合体および1,2-ナフトキノンジアジド基含有シクロヘキサン誘導体を含むポジ型感光性樹脂組成物。前記ポジ型感光性樹脂組成物を、塗布、第1露光、現像、第2露光、加熱処理を順次行う工程において、第2露光の光量が、第1露光の0.5～1.5倍であることを特徴とするパターン形成方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくともスチレン類とマレイン酸アミドとを共重合してなる共重合体および 1,2-ナフトキノンジアジド基含有シクロヘキサン誘導体を含有することを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 2】 架橋剤を含有することを特徴とする請求項 1 に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 3】 架橋剤は、メラミン系化合物であることを特徴とする請求項 2 に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 4】 架橋剤は、エポキシ系化合物であることを特徴とする請求項 2 に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 5】 共重合体が、更にヒドロキシアルキルエステルを構成単位として含有することを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 6】 請求項 1～5 の何れか 1 項に記載のポジ型感光性樹脂組成物を、塗布、第 1 露光、現像、第 2 露光、加熱処理を順次行う工程において、第 2 露光の光量が、第 1 露光の 0.5～1.5 倍であることを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、感光性樹脂組成物に関し、特にミクロなパターン構造を形成することのできる感光性樹脂組成物、さらに詳しくは、半導体集積回路（IC）、液晶ディスプレイ（LCD）用薄膜トランジスタ（TFT）回路等の回路製造用のマスクを作成するためのポジ型レジストとして、さらには液晶表示素子、集積回路素子、固体撮像素子等の層間絶縁膜や固体撮像素子等のマイクロレンズなどの永久膜形成材料としても好適なポジ型感光性樹脂組成物及びそれを用いたパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 一般に、液晶表示素子、集積回路素子、固体撮像素子等の電子部品の製造においては、その劣化や損傷を防止するための保護膜、素子表面を平坦化するための平坦化膜、電気的絶縁を保つための絶縁膜等が設けられている。又、TFT型液晶表示や集積回路素子においては層状に配置される配線の間を絶縁するために層間絶縁膜が用いられている。一般に、LCD用TFT、IC等の電子部品の製造においては、サブミクロン以下の高解像度を有するとともに高感度を有するレジストが強く要望されている。

【0003】 例えば、ICシリコンウェハのウェットエッチング方式で形成されるレジストパターンには、基板との密着性やエッチング液に侵されない耐薬品性が必要とされる。またイオンインプラ工程が加わる場合には、高温加熱に耐えうる耐熱性が要求される。さらにTFTの絶縁材料として用いるには、透明性も必要である。し

かし、加熱処理を行うことにより変色するため、液晶カラーフィルターの保護膜やマイクロレンズ等の光学材料に使用することができないという欠点がある。

【0004】 また、層間絶縁膜形成は、必要な工程数が多く、層間絶縁膜に要求される諸特性、即ち、平坦性、高解像性、現像性、耐熱性、耐薬品性、基板との密着性、透明性、絶縁性等を良好に確保することが困難であり、これら諸特性をすべて満足する感光性樹脂組成物がなかった。更に、層間絶縁膜については、デバイスの高密度化にともない、クロストークの発生を抑制するために低誘電性が要望されているが、従来の感光性樹脂組成物では、それら諸特性と低誘電性とを両立させる点で充分満足のいくものではなかった。

【0005】 一方、感光性樹脂組成物や感放射線性樹脂組成物の諸特性を改良するために、アルカリ可溶性樹脂やそれを含有した組成物に関しては、これまで数多くの提案がなされている。なかでも、特開2001-242616号公報には、スチレンとマレイン酸アミドを含有する共重合体、1,2-ナフトキノンジアジド基含有化合物、架橋剤、及びシランカップリング剤を少なくとも含有するポジ型感光性樹脂組成物が開示されているが、透明性や耐熱変色性において充分満足のいくものではなかった。

【0006】 このように、従来の樹脂組成物ではポジ型感光性樹脂組成物に要求される諸特性、即ち高感度で、平坦性、高解像性、現像性、耐熱性、耐薬品性、基板との密着性、透明性、絶縁性等において満足する組成物は得られなかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、アルカリ性水溶液で現像でき、高残膜性、高解像度、高感度であり、しかも、耐熱性、耐溶剤性、透明性、耐熱変色性等の諸特性とともに、従来これらの特性と同時に実現することが困難であった低誘電特性の優れたパターン状薄膜を容易に形成することができる感光性樹脂組成物及びそれを用いたパターン形成方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、下記構成の感光性樹脂組成物及びそれを用いたパターン形成方法が提供されて、本発明の上記目的が達成される。

【0009】 （1）少なくともスチレン類とマレイン酸アミドとを共重合してなる共重合体および 1,2-ナフトキノンジアジド基含有シクロヘキサン誘導体を含有することを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

（2）架橋剤を含有することを特徴とする上記（1）に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

（3）架橋剤は、メラミン系化合物であることを特徴とする上記（2）に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

（4）架橋剤は、エポキシ系化合物であることを特徴とする上記（2）に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

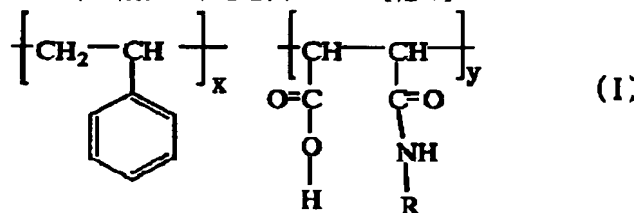
(5) 共重合体が、更にヒドロキシアルキルエステルを構成単位として含有することを特徴とする上記(1)～(4)のいずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物。

(6) 上記(1)～(5)の何れか1項に記載のポジ型感光性樹脂組成物を、塗布、第1露光、現像、第2露光、加熱処理を順次行う工程において、第2露光の光量が、第1露光の0.5～1.5倍であることを特徴とするパターン形成方法。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明の感光性樹脂組成物について詳述する。まず、本発明の感光性樹脂組成物に配合される各成分について説明する。

【1】少なくともスチレン類とマレイン酸アミドとを共



【0013】式(I)中、Rは炭素数1～12のアルキル基、炭素数7～14のアラルキル基、炭素数6～18のアリール基、もしくは炭素数2～14のアルコキシアルキル基を表す。モル比でx:y=0.85～0.5:0.15～0.50である。上記アミド基は、無水マレイン酸ユニットに下記等の1級アミンを付加させて作ることができる。アミンの具体例としては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、i-プロピルアミン、ブチルアミン、t-ブチルアミン、sec-ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ラウリルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、アニリン、オクチルアニリン、アニシジン、4-クロルアニリン、1-ナフチルアミン、メトキシメチルアミン、2-メトキシエチルアミン、2-エトキシエチルアミン、3-メトキシプロピルアミン、2-ブトキシエチルアミン、2-シクロヘキシルオキシエチルアミン、3-エトキシプロピルアミン、3-プロポキシプロピルアミン、3-イソプロポキシプロピルアミン等を挙げる事ができる。好ましいアミンの例はアニリン、2-メトキシエチルアミン、2-エトキシエチルアミンまたは3-メトキシプロピルアミンである。特に好ましい1級アミンは、ベンジルアミン、フェネチルアミンである。

【0014】本発明の共重合体(A)は、上記2成分の他に、更にヒドロキシアルキルエステルを共重合成分として含むことができる。ヒドロキシアルキルエステルとしては、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等が挙げられる。ヒドロキシアルキルエステル成分は、共重合体(A)中10～30モル%含有することができる。即ち、ヒドロキシアルキルエステル成分をzで表した場合、モル比でx:

重合してなる共重合体(以下、「共重合体(A)」あるいは「樹脂(A)」ともいう。)

【0011】本発明の共重合体(A)は、共重合成分として少なくともスチレン類とマレイン酸アミドを含有する。スチレン類としては、スチレン、α-メチルスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン等が挙げられる。共重合体(A)としては、下記式(I)で表されるスチレン-マレイン酸アミド共重合体が好ましい。この共重合体は、特開平5-265208号公報に記載の方法で合成することができる。

【0012】

【化1】

y:z=0.85～0.5:0.15～0.5:0.1～0.3である。

【0015】本発明の共重合体(A)には、上記共重合成分以外の、その他の共重合成分を構成単位として含有してもよい。その他の共重合成分としては、アクリル酸アルキルエステル(例えば、メチルアクリレート、イソプロピルアクリレート等)、メタクリル酸アルキルエステル(例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、sec-ブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート等)、メタクリル酸環状アルキルエステル(例えば、シクロヘキシルメタクリレート、ジシクロペンタニルメタクリレート、2-メチルシクロヘキシルメタクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチルメタクリレート、イソボロニルメタクリレート等)、アクリル酸環状アルキルエステル(例えば、ジシクロペンタニルアクリレート、2-メチルシクロヘキシルアクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチルアクリレート、イソボロニルアクリレート等)、メタクリル酸アリールエステル(例えば、フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート等)、アクリル酸アリールエステル(フェニルアクリレート、ベンジルアクリレート等)、ジカルボン酸ジエステル(マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジエチル等)等が挙げられる。

【0016】本発明の共重合体(A)は、目的とする共重合体(A)の構造に応じて、適宜、使用する単量体、重合条件、高分子反応条件、アミン付加条件等を選択することよりの製造することができる。

【0017】共重合体(A)の数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法で、標準物質として単分散のポリスチレンを用いて測定したポリスチレン

換算値として、500～30,000であることが好ましく、より好ましくは1,000～20,000である。また、質量平均分子量は、好ましくは6,000～25,000である。

【0018】共重合体(A)は、本発明の感光性樹脂組成物中に、3～35質量%含有されることが好ましく、より好ましくは5～30質量%である。

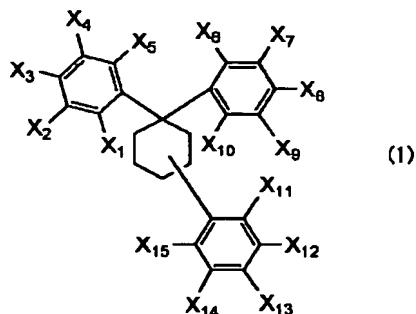
【0019】本発明の感光性樹脂組成物は、上記樹脂(A)と共に他のアルカリ可溶性樹脂を併用できる。この併用できる樹脂を樹脂(a)とも記す。樹脂(a)としては、特開平10-307388号公報に記載されているアルカリ可溶性環状ポリオレフィン系樹脂、特開2000-327877号公報に記載されている不飽和カルボン酸、エポキシ基含有(メタ)アクリレートおよびその他のオレフィン系不飽和化合物との共重合体、特願2001-158981に記載されている重合性基を有するアクリル系樹脂、スチレンと(メタ)アクリル酸との共重合体、ベンジル(メタ)アクリレートと(メタ)アクリル酸との共重合体等が挙げられる。これらの併用可能な樹脂(a)は、酸価が50～150の範囲であることが好ましい。また、分子量は1,000～100,000、より好ましくは3,000～70,000である。樹脂(a)は、樹脂(A)に対して、通常、0～50質量%、好ましくは0～30質量%用いられる。

【0020】〔II〕1,2-ナフトキノンジアジド基含有シクロヘキサン誘導体

本発明の組成物に感光剤として用いられる1,2-ナフトキノンジアジド基含有シクロヘキサン誘導体は、好ましくは下記一般式(1)で示されるような1,2-ナフトキノンジアジド基を含有するシクロヘキサン誘導体である。

【0021】

【化2】



【0022】一般式(1)において、X₁～X₁₅は同一でも異なってもよく、水素原子、アルキル基、アルコキシ基または-ODで示される基(ここでDは水素原子もしくはキノンジアジド骨格を有する有機基である。)を示すが、但し、X₁～X₁₅の少なくとも1つは-OD基である。そして一般式(1)に複数個存在するDのうち

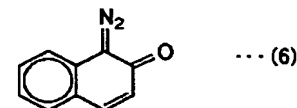
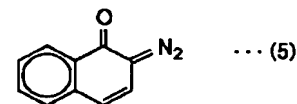
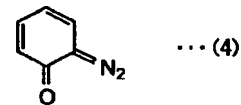
少なくとも1個、好ましくは1～5個、さらに好ましくは2～5個はキノンジアジド骨格を有する有機基である。また、一般式(1)において、X₁～X₅の少なくとも一つおよびX₆～X₁₀の少なくとも一つは-OD基であることが好ましい。

【0023】X₁～X₁₅において、アルキル基としては炭素数1～4のものが好ましく、その例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基等を挙げることができる。また、アルコキシ基としては炭素数1～4のものが好ましく、その例としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、n-ブトキシ基等を挙げることができる。

【0024】-OD基のDにおけるキノンジアジド骨格とは、好ましくは下記一般式(4)、下記一般式(5)または一般式(6)で表される骨格である。

【0025】

【化3】



【0026】このようなキノンジアジド骨格を有する有機基としては、例えば1,2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホニル基、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニル基、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニル基、1,2-キノンジアジド-6-スルホニル基、2,1-ナフトキノンジアジド-4-スルホニル基、2,1-ナフトキノンジアジド-5-スルホニル基等が示される。そのうち、特に1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニル基および1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニル基が好ましい。

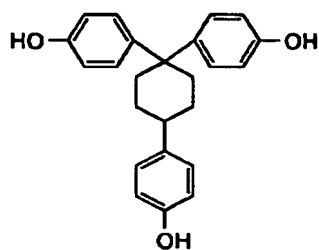
【0027】一般式(1)において、Dがすべて水素原子である場合に相当する化合物、即ち前記-ODで示される基が水酸基である場合に相当する化合物は一般式

(1)で表わされる化合物の前駆体である[以下、一般式(1)の前駆体を「化合物(a)」という]。

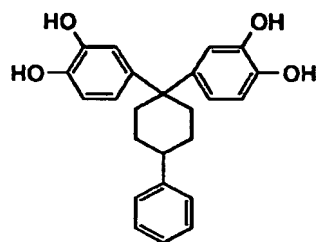
【0028】化合物「(a)」の具体例としては、下記式(a-1)～(a-18)で表される化合物を挙げることができる。

【0029】

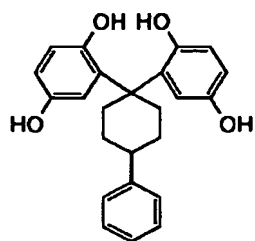
【化4】



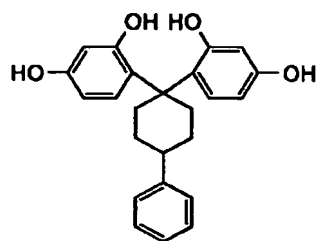
(a-1)



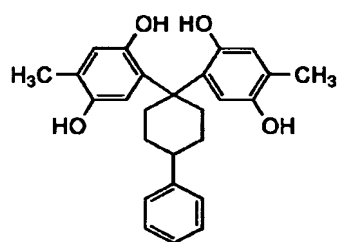
(a-2)



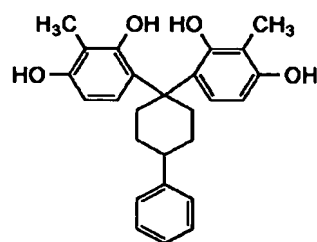
(a-3)



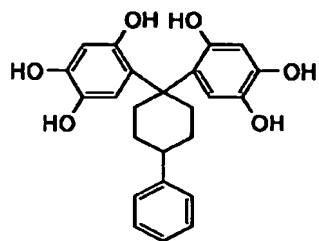
(a-4)



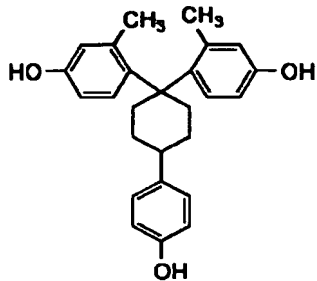
(a-5)



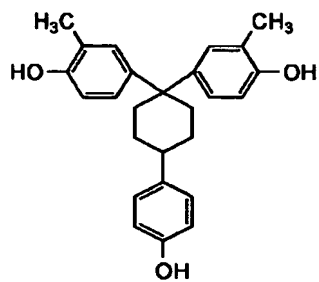
(a-6)



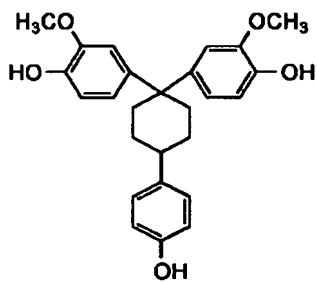
(a-7)



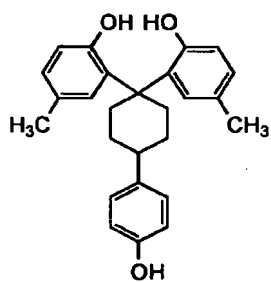
(a-8)



(a-9)



(a-10)

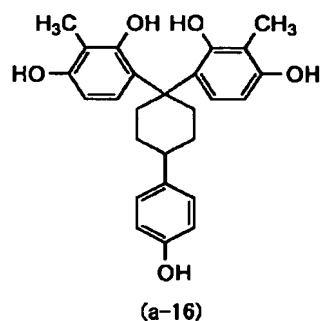
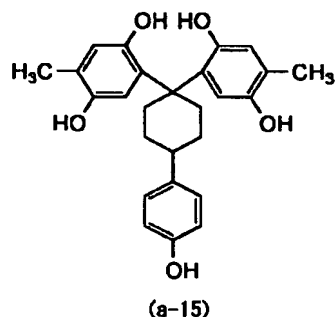
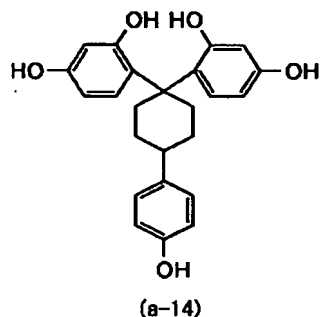
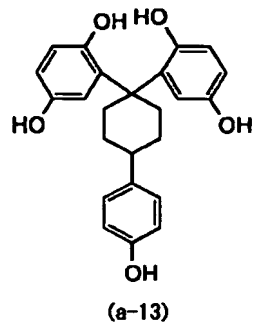
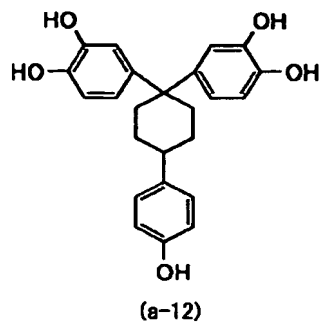


(a-11)

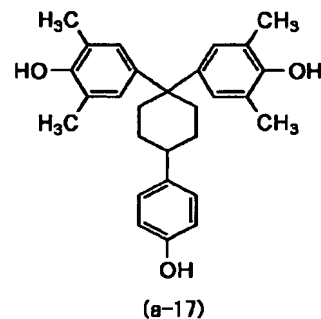
【 0 0 3 1 】

【 化 6 】

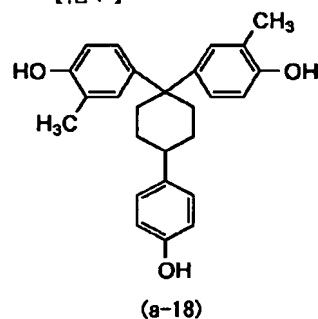
11



【0032】



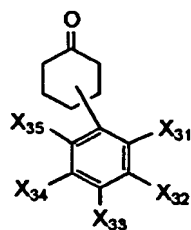
【化7】



【0033】上記化合物(a)は、例えばフェノール類 40
と下記一般式で表わされるケトン化合物

【0034】

【化8】



【0035】(式中、X₃₁~X₃₅は同一または異なっ
て、水素原子、アルキル基、好ましくは炭素数1~4の
アルキル基、アルコキシ基、好ましくは炭素数1~4の
アルコキシ基または水酸基を示す。)とを、酸性触媒の
存在下で反応させることによって製造することができ
る。

【0036】このフェノール類としては、フェノール、
o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、
2,5-キシレノール、3,4-キシレノール、レゾルシ
ノール、カテコール、ヒドロキノン、メチルヒドロ
50 キノン、フロログリシノール、ピロガロール、p-モノ

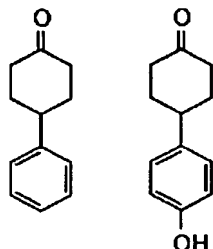
13

メトキシヒドロキノン、*m*-モノメトキシレゾルシノール、*o*-モノメトキシカテコール等が好ましい。

【0037】また、上記一般式で表わされるケトン化合物の具体例としては、下記一般式

【0038】

【化9】



【0039】で表わされる化合物を挙げることができる。

【0040】一般式(1)で表わされる化合物としては、前記の化合物(a)の1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、1,2-ナフトキノンジアジド-6-スルホン酸エステル、2,1-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,1-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、1,2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸エステル等の1,2-キノンジアジドスルホン酸エステルを挙げることができる。これらのうち好ましい化合物は、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等である。

【0041】一般式(1)で表わされる化合物は、例えば化合物(a)と1,2-キノンジアジドスルホンハライドとを、塩基性触媒の存在下でエステル化させることにより得ることができる。この場合の化合物(a)と1,2-キノンジアジドスルホンハライドとの反応割合は、化合物(a)のフェノール性水酸基1グラム当量あたり、1,2-キノンジアジドスルホンハライドが0.2~1モルであるのが好ましく、特に好ましくは0.4~1モルである。

【0042】一般式(1)で表わされる化合物の平均エステル化率は、好ましくは30~100%である。平均エステル化率が30%未満であると、解像性が低下したり、パターン形状が悪くなったりする恐れがある。

【0043】1,2-ナフトキノンジアジド基含有シクロヘキサン誘導体は、本発明の感光性樹脂組成物中、樹脂(A)100質量部に対して、通常、5~100質量部、好ましくは10~50質量部含んでいることが望ましい。5質量部未満であると、露光によって生成する酸量が少ないため、該組成物から形成される塗膜は露光部と未露光部との現像液に対する溶解度差が小さくなってパターンニングが困難になることがあり、一方100質量

14

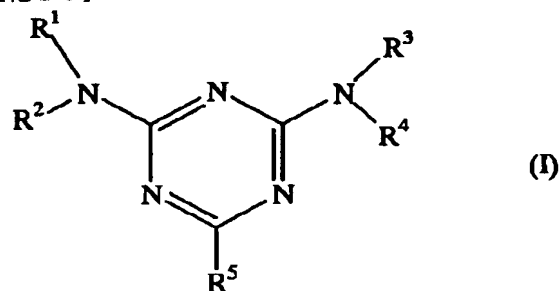
部を超えると、短時間の光照射では1,2-ナフトキノンジアジド基含有シクロヘキサン誘導体が十分に分解されず残存するため、感度が低下してしまうことがある。

【0044】〔III〕架橋剤

本発明のポジ型感光性樹脂組成物には上記成分の他に、架橋剤を含有することが好ましい。本発明に用いることができる架橋剤は、前記樹脂(A)のカルボキシル基などの官能基と加熱により反応し、架橋結合する機能を有するものであれば、特に制限されるべきではないが、好ましくは、下記式(I)で表されるメラミン系化合物が挙げられる。

【0045】

【化10】



【0046】式(I)中、R⁵は、-NR⁵¹R⁵² {R⁵¹、R⁵²は、各々水素又は-CH₂OR⁵³ (R⁵³は水素又は炭素数1~6のアルキル基またはシクロアルキル基を示す。)を示す。} 又はフェニル基を示し、R¹、R²、R³、R⁴は、各々水素又は-CH₂OR⁵³ (R⁵³は水素又は炭素数1~6のアルキル基またはシクロアルキル基を示す。)を示す。上記R⁵³のアルキル基またはシクロアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*n*-アミル基、イソアミル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。

【0047】本発明に使用される式(I)で表される架橋剤の具体例としては、例えば、ヘキサメチロールメラミン(R¹、R²、R³、R⁴、R⁵¹、R⁵²は、各々-CH₂OH)及びアルキル化ヘキサメチロールメラミン(R¹、R²、R³、R⁴、R⁵¹、R⁵²は、各々-CH₂OR⁵³、かつR⁵³は好ましくは炭素数1~3)、部分メチロール化メラミン(R¹、R²、R³、R⁴、R⁵¹、R⁵²から選択される1~5個は-CH₂OHでかつ非選択は水素)及びそのアルキル化体(好ましくはR⁵³は炭素数1~3)、テトラメチロールベンゾグアナミン(R¹、R²、R³、R⁴は各々-CH₂OHで、R⁵はフェニル基)及びアルキル化テトラメチロールベンゾグアナミン(好ましくはR⁵³は炭素数1~3)、部分メチロール化ベンゾグアナミン(R¹、R²、R³、R⁴から選択される1~3個は-CH₂OHでかつ非選択は水素)及びそのアルキル化体(好ましくはR⁵³は炭素数1~3)、あるいは上記化合物のオリゴマー(好ましくは、単量体2~

【0051】光ラジカル重合剤としては、たとえば、ベンジル、ジアセチル等の α -ジケトン類、ベンゾイン等のアシロイン類、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のアシロインエーテル類、チオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、チオキサントン-4-スルホン酸等のチオキサントン類、ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン等のベンゾフェノン類、ミヒラケトン類、アセトフェノン、2-(4-トルエンスルホニルオキシ)-2-フェニルアセトフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、 α , α' -ジメトキシアセトキシベンゾフェノン、2,2'-ジメトキ

シ-2-フェニルアセトフェノン、p-メトキシアセトフェノン、2-メチル〔4-(メチルチオ)フェニル〕-2-モルフォリノ-1-プロパノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン等のアセトフェノン類、アントラキノン、1,4-ナフトキノン等のキノン類、フェナシルクロライド、トリハロメチルフェニルスルホン、トリス(トリハロメチル)-s-トリアジン等のハロゲン化合物、アシルホスフィンオキシド類、ジ-*t*-ブチルパーオキシサイド等の過氧化物等が挙げられる。

【0052】また光ラジカル重合剤として、たとえば GACURE-184、同261、同369、同500、同651、同907（チバーガイギー社製）、Darocur-1173、同1116、同2959、同1664、同4043（メルクジャパン社製）、KAYACURE-DETX、同MBP、同DMBI、同EPA、同OA（日本化薬（株）製）、VICURE-10、同55（STAUFFER Co.LTD 製）、TRIGONALP1（AKZO Co.LTD 製）、SANDORAY 1000（SANDOZ Co.LTD 製）、DEAP（APJOHN Co.LTD 製）、QUANTACURE-PD0、同ITX、同EPD（WARD BLEKINSOP Co.LTD 製）等の市販品を用いることもできる。

【0053】また光カチオン重合開始剤としては、ジアゾニウム塩類、トリフェニルスルホニウム塩類、メタロセン化合物類、ジアリールヨードニウム塩類、ニトロベンジルスルホナート類、 α -スルホニロキシケトン類、ジフェニルジスルホン類、イミジルスルホナート類が挙げられる。光カチオン重合開始剤として、アデカウルトラセツトPP-33、OPTMER SP-150、同170（旭電化工業（株）製）（ジアゾニウム塩）、30 OPTOMER SP-150、170（旭電化工業（株）製）（スルホニウム塩）、IRGACURE 261（チバーガイギー（株）製）（メタロセン化合物）等の市販品を用いることもできる。

【0054】光アミン発生剤としては、ニトロベンジカーバミレート類、イミノスルホナート類が挙げられる。これらの光重合開始剤は、露光条件（たとえば酸素雰囲気下であるか、無酸素雰囲気下であるか）等によって適宜選択され用いられる。またこれらの光重合開始剤は、2種以上組合わせて用いることもできる。

40 【0055】光重合開始剤は、本発明の感光性樹脂組成物の固形分100質量部に対して、好ましくは0～5質量部、より好ましくは0～2質量部の量で配合される。光重合開始剤の量が5質量部を超えると、本発明の感光性樹脂組成物から形成される塗膜表面から光重合開始剤がブリードアウトしたり、加熱処理が低下したりすることがある。

【0056】また、本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、光重合性単量体を含むことができこの量及び種類を選定することによりポジ像の物性を調整する手段に用いることができる。光重合性単量体は、露光により重合す

る成分である。具体的には、単官能性又は多官能性のメタクリレート又はアクリレート（以下、（メタ）アクリレートと記す。）が好ましく挙げられる。また、光重合性単量体はフッ素を含んでいてもよい。

【0057】単官能性（メタ）アクリレートとしては、たとえばアロニックスM-101、同M-111、同M-114（東亜合成化学工業（株）製）、KAYARADTC-110S、同TC-120S（日本化薬（株）製）、V-158、V-2311（大阪有機化学工業（株）製）（市販品）等が挙げられる。

【0058】2官能性（メタ）アクリレートとしては、たとえばアロニックスM-210、同M-240、同M-6200（東亜合成化学工業（株）製）、KAYARADDDDA、同HX-220、同R-604（日本化薬（株）製）、V260、V312、V335HP（大阪有機化学工業（株）製）（市販品）等が挙げられる。

【0059】3官能性以上の（メタ）アクリレートとしては、たとえばトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリアクリロイルオキシエチルホスフェート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等が挙げられ、具体的に、アロニックスM-309、同M-400、同M-405、同M-450、同M-7100、同M-8030、同M-8060（東亜合成化学工業（株）製）、KAYARADDPHA、同TMPPTA、同DPCA-20、同-30、同-60、同-120（日本化薬（株）製）、V-295、同-300、同-360、同-GPT、同-3PA、同-400（大阪有機化学工業（株）製）、PPZ（出光石油化学（株）製）等の市販品が挙げられる。

【0060】これらのうち、アロニックスM-400、KAYARADDPHA等の3官能性以上の多官能性（メタ）アクリレートが好ましく用いられる。これらの単量体は、2種以上組み合わせ用いることもできる。

【0061】光重合性単量体は、アルカリ可溶性樹脂（A）100質量部に対して好ましくは0~10質量部、より好ましくは0~3質量部配合される。また本発明に係る感光性樹脂組成物は、シランカップリング剤を含むことにより基板との密着性を向上させることができる。シランカップリング剤としては、好ましくは、官能性シランカップリング剤などが挙げられる。官能性シランカップリング剤としては、下記のもの为例示されるが、中でもS3及びS4が好ましい。

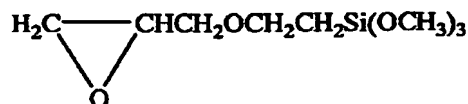
S1. ビニルトリエトキシシラン： $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$

S2. ビニルトリス（β-メトキシエトキシ）シラン： $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$

S3. γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン： 50

【0062】

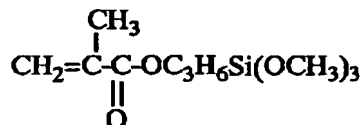
【化11】



【0063】S4. γ-メタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン：

【0064】

10 【化12】



【0065】S5. γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン： $\text{HSC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

シランカップリング剤は、アルカリ可溶性樹脂（A）に対して、0.01~5質量部用いられることが好ましい。これらは2種以上用いることもできる。このような界面活性剤は、感光性樹脂組成物中の全量を100質量部とするとき、2質量部以下好ましくは1質量部以下の量で含有していてもよい。

【0066】本発明の感光性樹脂組成物は、その硬化膜中にフッ素原子が含有されるように、好ましくは本発明の感光性樹脂組成物の固形分中にフッ素原子を3質量%以上、より好ましくは5~30質量%含有させることにより、他の諸特性に加え低誘電特性の優れたパターン状薄膜をより容易に形成することができる。このような低誘電特性の優れたパターン状薄膜を与え得るフッ素原子源としてフッ素化合物が用いられる。本発明において用いられるフッ素化合物は、感光時や加熱時に樹脂（A）に含まれるカルボキシル基に結合されてもよいし、あるいは架橋剤に結合されてもよく、さらにはフッ素化合物同士で重合されてもよいし、これらと反応することなく感光性樹脂組成物の混合物として存在していてもよい。フッ素化合物の典型的な例は、下記（1）~（8）に示される含フッ素基が結合した化合物である。

【0067】（1） $\text{F}(\text{CF}_2)_n-$

（2） $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_{n-2}-$

（3） $\text{H}(\text{CF}_2)_n-$

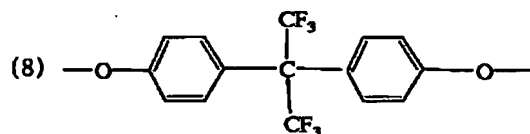
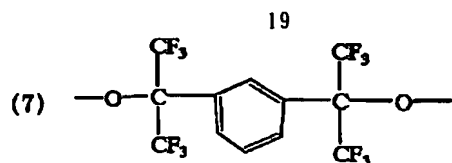
（4） $\text{CF}_3\text{CHF}(\text{CF}_2)-$

（5） $(\text{CF}_3)_2\text{CH}-$

（6） $-(\text{CF}_2\text{CClF})-$

【0068】

【化13】



【0069】ここで、nは通常、1～10、好ましくは5～8である。また、式(7)及び(8)において、ベンゼン環の水素は、フッ素その他の置換基で置換されていてもよいし、ベンゼン環は脂環式化されてもよい。

【0070】フッ素化合物として、アルコール類、カルボン酸類、エポキシ化合物類、オレフィン類、ハロゲン化合物、アクリレート類、メタクリレート類、エステル類、エーテル類、アミン類等を挙げることができる。なかでも、エポキシ化合物類、アクリレート類、メタクリレート類、アミン類が好ましい。

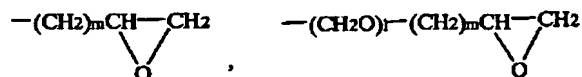
【0071】これらフッ素原子を含有するエポキシ化合物類、アクリレート類、メタクリレート類、アミン類の具体例として、下記表1に示される基と上記(1)～

10 (8)に示される含フッ素基とが結合した化合物を挙げることができる。

【0072】

【表1】

エポキシ化合物類



$m=1-3, l=1-3$

メタクリレート類



アクリレート類



アミン類

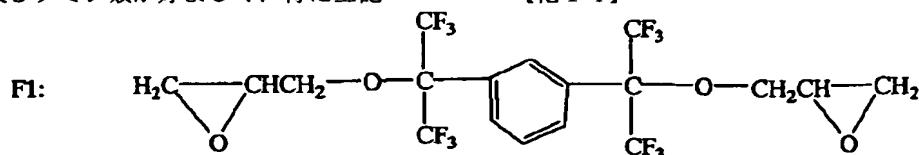


【0073】上記表1の枠のなかに、例えばエポキシ化合物類としてエポキシを含む基が記載されているが、そのエポキシ化合物類とは、その基と上記(1)～(8)に記載されている含フッ素基等とが結合して形成される種々のエポキシ化合物を意味する。その他の化合物類についても同様である。フッ素化合物としては、中でもエポキシ化合物類及びアミン類が好ましく、特に上記

(7)及び(8)などの芳香族系の含フッ素基を有したフッ素化芳香族エポキシ化合物、上記(1)などの脂肪族の含フッ素基を有したフッ化脂肪族化合物が好ましい。フッ素化芳香族エポキシ化合物の好ましい例としては、

【0074】

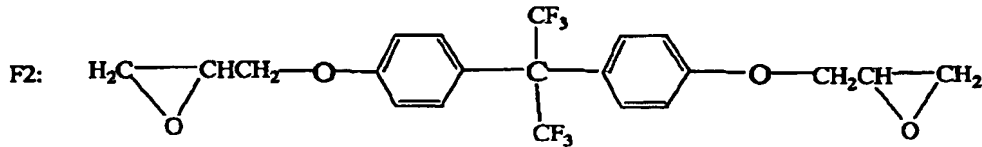
【化14】



【0075】2, 2'-[1, 3-フェニレンビス
 [[2, 2, 2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチ

ル)エチリデン]オキシメチレン]]ビス-オキシラン
 【0076】

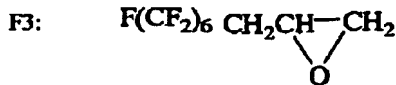
【化15】



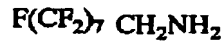
【0077】2, 2-ビス[4-(2, 3-エポキシプロポキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパンが挙げられ、フッ化脂肪族化合物の好ましい例としては、

【0078】

【化16】



F4:



【0079】が挙げられる。

【0080】本発明の感光性樹脂組成物は、樹脂(A)及び1,2-ナフトキノンジアジド基含有シクロヘキサン誘導体、他に必要に応じて架橋剤、光重合開始剤、シランカップリング剤、フッ素化合物等を溶媒に溶解して調製される。

【0081】本発明の感光性樹脂組成物を溶解するための溶媒としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエー

テルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、2-メトキシブチルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、4-メトキシブチルアセテート、2-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-エチル-3-メトキシブチルアセテート、2-エトキシブチルアセテート、4-エトキシブチルアセテート、4-プロポキシブチルアセテート、2-メトキシペンチルアセテート、3-メトキシペンチルアセテート、4-メトキシペンチルアセテート、2-メチル-3-メトキシペンチルアセテート、3-メチル-3-メトキシペンチルアセテート、3-メチル-4-メトキシペンチルアセテート、4-メチル-4-メトキシペンチルアセテート、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルシソブチルケトン、エチルイソブチルケトン、テトラヒドロフラン、シクロヘキサノン、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸イソプロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチル、メチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート、エチル-3-プロポキシプロピオネート、プロピル-3-メトキシプロピオネート、イソプロピル-3-メトキシプロピオネート、エトキシ酢酸エチル、オキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル、炭酸メチル、炭酸エチル、炭酸プロピル、炭酸ブチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピル、ビルビン酸ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ベンジルメチルエーテル、ベンジリエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ-ブチロラクトン、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサノン、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン等を挙げることができる。

【0082】また本発明では、感光性樹脂組成物の塗布性の向上たとえばストリーション（塗布すじあと）の防止、また塗膜の現像性を向上させるために界面活性剤を配合することもできる。界面活性剤としては、たとえば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレ

イルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルなどのポリオキシエチレンアリールエーテル類、ポリオキシエチレンジラウレート、ポリオキシエチレンジステアレートなどのポリオキシエチレンジアルキルエステル類などのノニオン系界面活性剤、エフトップEF301、同303、同352（新秋田化成（株）製）、メガファックF171、同F172、同F173、同F177（大日本インキ化学工業（株）製）、フロラードFC-430、同FC-431（住友スリーエム（株）製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-102、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC-106（旭硝子（株）製）などの名称で市販されているフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）、（メタ）アクリル酸系共重合体ポリフローNo. 57、95（共栄社油脂化学工業（株）製）などが挙げられる。

【0083】これらは2種以上用いることもできる。このような界面活性剤は、感光性樹脂組成物中の全量を100質量部とすると、2質量部以下好ましくは1質量部以下の量で含有していてもよい。

【0084】また、感光性樹脂組成物の耐熱性、基板との密着性を向上させるために、分子内に少なくとも2個のエポキシ基を有する化合物を含んでいてもよい。このようなエポキシ基含有化合物としては、たとえば、エピコート1001、同1002、同1003、同1004、同1007、同1009、同1010、同828（商品名；油化シェルエポキシ（株）製）などのビスフェノールA型エポキシ樹脂、エピコート807（商品名；油化シェルエポキシ（株）製）などのビスフェノールF型エポキシ樹脂、エピコート152、同154（商品名；油化シェルエポキシ（株）製）、EPPN201、同202（商品名；日本化薬（株）製）などのフェノールノボラック型エポキシ樹脂、EOCN102、同103S、同104S、1020、1025、1027（商品名；日本化薬（株）製）、エピコート180S75（商品名；油化シェルエポキシ（株）製）などのクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、CY-175、同177、同179、アルダライトCY-182、同192、184（商品名；チバーガイギー（株）製）、ERL-4234、4299、4221、4206（商品名；U. C. C社製）、ショーダイン509（商品名；昭和電工（株）製）、エピクロン200、同400（商品名；大日本インキ（株）製）、エピコート871、同872（商品名；油化シェルエポキシ（株）製）、ED-5661、同5662（商品名；セラニーズコーティング（株）製）などの環状脂肪族エポキシ樹脂、エポライト100MF（共栄社油脂化学工業（株）製）、エピ

オールTMP（日本油脂（株）製）などの脂肪族ポリグリシジルエーテルなどが挙げられる。

【0085】これらのうちでも、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂肪族ポリグリシジルエーテルなどが好ましく用いられる。

【0086】上記のようなエポキシ基含有化合物の分子量は特に限定されることはなく、高分子量であってもよく、またビスフェノールA（またはF）のグリシジルエーテルなどのような低分子量であってもよい。

【0087】任意成分としてのエポキシ基含有化合物は、樹脂（A）100質量部に対して、5～50質量部の量で必要に応じて用いられる。更に、本発明の感光性樹脂組成物においては、必要に応じて、帯電防止剤、保存安定剤、ハレーション防止剤、消泡剤、顔料等を添加することもできる。

【0088】本発明の感光性樹脂組成物を用いることにより、例えば次のようにしてパターンを形成することができる。まず、各成分を、例えばその固相分の濃度が5～60質量%となるように溶媒に溶解して、これを孔径0.2～10 μ m程度のフィルターで濾過することにより本発明の感光性樹脂組成物溶液を調製する。そして、この本発明の感光性樹脂組成物溶液をシリコンウェハー等の基板の表面に塗布し、プリベークを行うことにより溶剤を除去して感光性樹脂組成物の塗膜を形成する。次いで、形成された塗膜に対して光照射処理などの放射線照射処理（第1露光）を行った後、現像処理を行って放射線照射部分を除去することによりポジパターンが形成される。また現像により得られたパターンの耐溶性、膜強度、耐熱性等の諸特性を向上させるため、更に露光（第2露光）してもよく、さらに露光の効果を高めるため、露光前、露光中あるいは露光後のいずれかで、パターンを加熱してもよい。この加熱処理は、好ましくは、露光後に施されることが好ましく、また、第2露光の光量が、第1露光の0.5～15倍であることが好ましい。本発明の方法では、第2露光量は、第1露光の露光量を20～150mJ/cm²としてその0.5～15倍とすることが好ましい。また、加熱処理は、100～220℃、3～60分が好ましい。

【0089】本発明の感光性樹脂組成物溶液を基板に塗布する方法としては、回転塗布法、流し塗布法、ロール塗布法等の各種の方法を採用することができる。プリベークの条件は、例えば加熱温度が50～150℃、加熱時間が30秒間～600秒間である。放射線照射処理に使用される放射線としては、超高圧水銀燈等からの紫外線で、波長365nmのi線、波長405nmのh線、436nmのg線、波長248nmのKrFエキシマレーザー、波長193nmのArFエキシマレーザー等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線あるいは電子

線等の荷電粒子線が挙げられる。

【0090】現像処理に用いられる現像液としては、好ましくは、例えば、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、硅酸ナトリウム、メタ硅酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ〔5.4.0〕-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ〔4.3.0〕-5-ノナン等が溶解されてなるアルカリ水溶液が挙げられる。また、このアルカリ水溶液等に、水溶性有機溶媒、例えばメタノール、エタノール等のアルコール類や、界面活性剤が適量添加されてなるものを使用することもできる。現像処理時間は、例えば10～300秒間であり、現像方法としては、液盛り法、ディッピング法、揺動浸漬法等を利用することができる。アルカリ現像後、流水洗浄によるリンス処理を行うが、リンス処理としては、超高圧マイクロジェットで水洗することが好ましい。

【0091】超高圧マイクロジェットは、高圧噴射装置から水が噴射される。超高圧マイクロジェットの印加圧力は、通常、20～350 kgf/cm² (2.9～34.3 MPa)、好ましくは30～250 kgf/cm² (4.9～24.5 MPa) のものを指す。該印加圧力は、ノズルの形状によって選定され、本発明では、猫目型ノズル (断面が凹レンズ状) が好ましい。超高圧マイクロジェットの噴射角は、水洗作用に大きな影響を及ぼす。感光性樹脂組成物の面に対して垂直である場合が、もっとも水洗作用は強い。一方、非感光部の組成物の除去は、単に水洗作用が強いだけでは不十分で、機械的な水の衝撃によって不要の組成物を基板から除去しなければならないが、そのためには噴射方向は基板に対して垂直方向が最も良いが、またその垂直方向と基板への噴射方向とのなす角度が、±0～20度ほどとして基板の進行方向に対して前または後ろに噴射してもよい。

【0092】また、本発明の経済的な実施形態として連続水洗を採用するのが实际的であるが、その場合に感光性樹脂組成物層の幅方向に水が均等に行きわたるように、扇型のひろがりをもって噴射する噴射ノズルを単独または扇のひろがり方向に複数配列し、その扇面状の噴射の方向に対して直角方向に感光性樹脂組成物を定速移動しながら水の噴射部分を通過する方法をとって連続水洗処理を行うことが好ましい。

【0093】この方法では、非露光部層の深部でも効果的に除去されるので、層厚の大きな一般には除去しにくい組成物にも使用することも可能であり、プロファイルの良好なパターンを形成させることができる。

【0094】上記の噴射圧、衝撃角度、水流ひろがり形

状などを満たすための機能を有して特に好ましく使用できる高圧噴射装置は、超高圧ジェット精密洗浄システムAFシリーズ (旭サナック (株)) が挙げられる。中でも相対的に高圧な噴射用にはAF5400Sが、相対的に低圧な噴射用にはAF2800IIが、適している。しかしながら、上記の噴射印加圧、衝撃角度及び水流ひろがり形状等を有する装置であれば、この機種に限定されず、本発明のパターン形成方法における現像後の水洗手段に適用できる。

10 【0095】この方法では、超高圧マイクロジェットの効果が強力でかつ深部に及ぶので、水による水洗で非パターン部が実質的に除去される。

【0096】パターン化されている樹脂組成物は、上記水洗処理の後、例えば圧縮空気や圧縮窒素で風乾し、前記第2露光、加熱処理を行い硬化したパターン状薄膜が基板の上に形成される。こうして得られるパターン状薄膜は、高解像度、平坦性、高解像性、現像性、耐熱性、耐薬品性、基板との密着性、透明性、絶縁性等の物性に優れる。また、感光性樹脂組成物において、フッ素化合物を更に含むものは、上記特性に加えてその比誘電率は3以下、好ましくは2.8以下と低いものである。したがって、本発明の感光性樹脂組成物は電子部品の保護膜、平坦化膜、層間絶縁膜等に有用であり、特に液晶表示素子、集積回路素子及び固体撮像素子の層間絶縁膜、固体撮像素子等のマイクロレンズに有用である。

【0097】

【実施例】以下、本発明の感光性樹脂組成物を実施例に基づいて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

30 【0098】実施例1

スチレン/マレイン酸ベンジルアミド共重合体樹脂 (65/35 (モル比)、質量平均分子量 約1.5万) 60質量部、上記感光剤 (1,2-ナフトキノンジアジド基含有シクロヘキサン誘導体) a-1 (2S:3個の水酸基のうち2個が置換) 15質量部、ヘキサメトキシメチロールメラミン12質量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート200質量部を混合して攪拌溶解して、感光性樹脂組成物を調製した。

40 【0099】これを、ガラス基板 (コーニング7059) 上に膜厚が、2μmとなる様、スピン塗布した後、ホットプレート上で、110℃、2分間乾燥させ、4μm角のL/Sパターンマスクを通して、超高圧水銀灯を用いて100mJ/cm²の露光量で露光を行い、1.5%テトラメチルアンモニウムヒドロキシドアルカリ溶液にて、25℃で60秒間現像し、水洗、乾燥して、微細パターンを得た。その後、基板全体を400mJ/cm²の露光量で第2露光し、220℃で10分間加熱処理して硬化させた。

50 【0100】得られたパターン状加熱硬化膜の特性を下記方法で評価した。

【0101】(1) 比誘電率の測定：上記で得られた加熱硬化膜の比誘電率を、室温、1 MHz の条件で誘電率測定装置（ヒューレットパッカード社製）を用いて測定した。比誘電率は、3.1 であった。

【0102】(2) 耐熱性の評価

上記の加熱硬化膜の膜厚を測定した後、更に 220℃ のオープン内で 30 分間加熱した。そして、加熱処理後の膜厚を測定した。加熱による膜厚の変化はほとんどなかった。

【0103】(3) 耐溶剤性の評価

上記の加熱硬化膜を、室温で NMP 溶液に 10 分間浸漬し、水洗、乾燥後膜厚を測定した。浸漬による膜厚変化はほとんどなかった。

【0104】(4) 透明性の測定

上記の加熱硬化膜をダブルビーム型分光光度計を用いて、波長 380-700 nm で測定し、透過率を求めた。膜は透明で長波長の吸収はほとんどなく、短波長でも 400 nm の透過率も 96% であった。

【0105】(5) 耐熱変色性の評価

上記の加熱硬化膜を、更に 230℃ のオープン内で 30 分間加熱した後、上記と同様な方法で、透過率を測定した。400 nm の透過率の変化は 3% であり、ほとんど着色変化が見られなかった。

【0106】比較例

実施例 1 において、感光剤として使用した a-1 を、4,4'-[1-[4-[1-[4-ヒドロキシフェニル]-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール-1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルに変更した他は、実施例 1 と同様に感光性樹脂組成物を調製した。得られた樹脂組成物に関して、実施例 1 と同様にマスクを通して、露光、現像を行ったが、アルカリ現像液への溶解性が高いためか、残膜率は、85% で実施例 1 に比べて低かった。その後、実施例 1 と同様に基板全体を 400 mJ/cm² の露光量で第 2 露光し、220℃ 10 分間過熱処理して硬化させた。この膜について実施例 1 の透明性、耐熱変色性の試験を実施したところ、透明性は 90

%、変色性の変化は 6% あり、実施例 1 に比べると良好ではなかった。

【0107】実施例 2

実施例 1 において、感光剤として使用した a-1 を、a-9 に変更した他は、実施例 1 と同様に感光性樹脂組成物を調製した。

【0108】実施例 3

実施例 1 において、感光剤として使用した a-1 を、a-17 に変更した他は、実施例 1 と同様に感光性樹脂組成物を調製した。

【0109】実施例 4

実施例 1 において、感光剤として使用した a-1 を、a-18 に変更した他は、実施例 1 と同様に感光性樹脂組成物を調製した。

【0110】実施例 5

実施例 1 において、感光剤として使用した a-1 を、a-8 に変更した他は、実施例 1 と同様に感光性樹脂組成物を調製した。

【0111】上記実施例 2～5 の感光性樹脂組成物を実施例 1 と同様に処理して得られたパターン状加熱硬化膜の特性を上記方法で評価したところ、比誘電率、耐熱性、耐溶剤性、透明性及び耐熱変色性について、ほぼ同様であった。

【0112】

【発明の効果】本発明の感光性樹脂組成物は、アルカリ性水溶液で現像でき、高残膜性、高解像度、高感度であり、しかも耐熱性、耐溶剤性、透明性、耐熱変色性等の諸特性とともに、従来これらの特性と同時に実現することが困難であった低誘電特性の優れたパターン状薄膜を好ましくは本発明のパターン形成方法により容易に形成することができる。従って、本発明の感光性樹脂組成物は、半導体集積回路、液晶ディスプレイ用薄膜、トランジスタ回路等の回路製造用のマスクを作成するためのポジ型レジストとして、さらには層間絶縁膜、カラーフィルタ用保護膜、マイクロレンズ等の永久膜形成材料としても好適に使用することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA02 AA06 AA10 AA14 AA20
AB14 AB16 AC01 AD03 BE01
CB10 CB16 CB42 CB45 CC17
FA29 FA30
2H096 AA25 AA28 BA10 EA02 HA01
HA03